

<p>95-118719/16 A17 MITSUBISHI TOA TSU CHEM INC 93.07.30.93JP-189556 (95.02.10) C08F 132/04, 4/642 Cyclic olefin(s) polymerisation catalyst system - comprises metallocene cpds. contg. asymmetrical ligands and aluminium cpds. or Lewis acids as co-catalyst C95-054335</p>	<p>MITK 93.07.30 *JP 07041521-A</p>
<p>The prod. of polyolefins from at least 5C cyclic olefins involves using catalyst system comprising: (1) hydrogenated metallocene cpds. contg. bonded asymmetric ligands and (2) suitable co-catalysts. The cyclic olefins are pref. norbornene, opt. substid., and in particular norbornene, which in the 5th position is substid. by 1-10C alkyl gps. Catalysts (1) are prepd. by coordinating halogen cpds. of Ti, Zr, Hf, etc. with ligands formed by bonding opt. substid. cyclopentadienyl gp. to indenyl or fluorenyl or their substid. derivs., through C, Si, Ge, etc. and hydrogenating the prods. Cocatalysts (2) are aluminumoxanes, alkyl-aluminium cpds., or Lewis acids. The polymerisation is carried out at 0-200°C, pref. ambient temp. to 100°C, and under normal pressure to 50 kg/cm².</p>	<p>A(2-A6E, 4-G)</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Polynorbornenes are produced in high yields.</p> <p><u>EXAMPLE</u> 1 mg of isopropylidene cyclopentadienyl octa-hydrofluorenyl zirconium chloride, obtd. by hydrogenating isopropylidene cyclopentadienyl fluorenyl zirconium chloride in di-chloro-methane with PtO₂ at room temp. under hydrogen partial pressure of 100 kg/cm², and 1 ml of 20 wt. % soln. of methyl-aluminumoxane were dissolved in 5 ml of toluene, 2 ml of norbornene were fed to the soln. and polymerised at 250°C for 1 hr. The reaction soln. was washed with 10 ml of 5 % sulphuric acid water twice, discharged into 100 ml of methanol and filtered, whereby 0.4g of a polymer were obtd. It had a limiting viscosity of 1.58 and a glass transition temp. of 238°C (determined by DSC). (WD) (3pp136DwgNo.0/1)</p> <p>JP 07041521-A</p>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-41521

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 132/04	M N V			
4/642	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-189556

(22) 出願日 平成5年(1993)7月30日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 浅沼 正

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 須永 忠弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 環状オレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【構成】 水素化されたお互いに結合した非対称な配位子を有するメタロセン化合物と助触媒よりなる触媒を用いて炭素数5以上の環状オレフィンを重合する方法。

【効果】 効率良く炭素数5以上の環状オレフィンを重合することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数5以上の環状オレフィンを重合する方法において触媒として、水素化したお互いに結合した非対称な配位子を有するメタロセン化合物と助触媒とからなる触媒を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は環状オレフィンの重合方法に関する。詳しくは特定のメタロセン触媒を用いて環状オレフィンを重合する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】環状オレフィンを付加重合して、耐熱性に優れたポリマーを重合することについては、W. Kaminsky らによるメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いた方法が最初である(Catalytic Olefin Polymerization edited T. Keii and K. Soga Kodansha 1990)。また非対称な配位子を有するメタロセン化合物を一成分とする触媒を用いることで比較的高活性で環状オレフィンを重合できることを本発明者らの一部はすでに報告している(特開平3-139506)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】非対称な配位子を有するメタロセン触媒はシクロペンテンに対しては比較的高活性であるが、ノルボルネンの重合に適用した場合活性が悪いという問題があり、さらに活性が向上した触媒の開発が望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決した触媒あたり高活性で環状オレフィンを重合する方法について鋭意検討し本発明を完成した。即ち本発明は、炭素数5以上の環状オレフィンを重合する方法において触媒として、水素化したお互いに結合した非対称な配位子を有するメタロセン化合物と助触媒とからなる触媒を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法である。

【0005】本発明において重合するモノマーとしては、炭素数5以上の環状オレフィンがあげられ、特にノルボルネン類が好ましい。ノルボルネン類とは、ノルボルネンの他にノルボルネンの一部の水素が他の置換基で置換したものも含み、本発明の重合法は、特に5位の水素を炭素数1~10のアルキル基で置換したものにも好ましく適用できる。本発明において水素化したお互いに結合した非対称な配位子を有するメタロセン化合物は、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基とインデニル基またはフルオレニル基またはそれらの置換誘導体を炭素、珪素、ゲルマニウムなどで結合した配位子をチタン、ジルコニウム、ハフニウム等のハロゲン化合物に配位させ、次いで、水添することでインデニル基またはハフニウム基を水素化することで製造すること

2

ができる。ここでシクロペンタジエニル基あるいは置換シクロペンタジエニル基とインデニル基あるいはフルオレニル基を連結する基としては具体的には、メチレン基、エチリデン基、プロピリデン基などの炭素数1~20のアルキリデン基、ジフェニルメタン、ジビフェニルメタン、ジナフチルメタンなどの炭素数13~30の芳香族置換メチレン基、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジフェニルシリレンなどのシリレン基などが好ましく例示できる。シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの水素に置換して用いる基としては、炭素数1~20のアルキル基、塩素、臭素、弗素、沃素などのハロゲン元素が一般的である。これらのメタロセン化合物と併用して用いる助触媒は有機アルミニウムと水との重合体であるアルミノキサンが好ましく利用でき、さらにはアルキルアルミニウムと安定なアニオンと成りうる化合物、例えば、ルイス酸、安定カチオンと安定アニオンのイオン対などが例示しているが、またこれらを組み合わせることも可能である。

【0006】ここでアルキルアルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリドジプロピルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライドなどが好ましく利用できる。ルイス酸あるいは安定カチオンと安定アニオンのイオン対としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、弗化マグネシウム、テトラキスパーフルオロフェニル硼素のトリフェニルメタン塩またはアミン塩、テトフェニル硼素のトリフェニルメタン塩またはアミン塩などが例示できる。(例えば、EP277003, EP27004、特開表平1-501950、特開表平1-502036などが挙げられる)重合条件としては、通常のオレフィンの重合あるいは環状オレフィンの重合に用いられる重合法が全て利用でき、重合温度としては0~200℃、通常常温~100℃、重合圧力としては、常圧~50kg/cm²である。本発明においては環状オレフィンのみならずエチレンとの共重合にも利用できる。

【0007】

【実施例】以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

実施例1

J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988)に従って合成した、イソプロピリデンシクロペンタジエニルフルオレニルジルコニウムクロリドをジクロロメタン中でPtO₂を用いて室温で水素分圧100 kg/cm²で水添して得たイソプロピリデンシクロペンタジエニルオクタハイドロフルオレニルジルコニウムクロリド1mg とメチルアルミノキサン(東ソー(株)製、メチルアルミノキサン重合度15)の20wt%溶液1mlをトルエン5mlに溶解しついでノルボルネン2mlを加え50℃で1時間重合した。反応溶液

3

はついで10mlの5%硫酸水で2回洗浄し、100mlのメタノール中に排出し、ろ過乾燥して0.4gのポリマーを得た。ポリマーの極限粘度は1.58、DSCで測定したガラス転移温度は238℃であった。また赤外吸収スペクトルの測定結果を第1図に示す。

【0008】実施例2

イソプロピリデンシクロペンタジエニルオクタヒドロフルオレニルジルコニウムクロリドに代え、同様な方法で合成したジフェニルメタンシクロペンタジエニルオクタヒドロフルオレニルジルコニウムクロリド1mgをイソプロピリデンシクロペンタジエニルフルオレニルジルコニウムクロリドに代え用いた他は実施例1と同様にしたところポリマー0.6gを得た。このポリマーの極限粘度は1.85であった。

10

4

【0009】比較例1

イソプロピリデンシクロペンタジエニルフルオレニルジルコニウムクロリド1mgをイソプロピリデンシクロペンタジエニルオクタヒドロフルオレニルジルコニウムクロリドに代え用いた他は実施例1と同様にしたところ0.03gのポリマーを得たにすぎなかった。このポリマーの極限粘度は0.35であった。

【0010】

【発明の効果】本発明の方法を実施することにより収率よくポリノルボルネンを製造することができ工業的に極めて価値がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得たポリノルボルネンの赤外吸収スペクトルである。

【図1】

